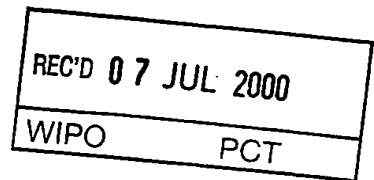


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND #2

EP 00 / 5737

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

199 28 238.2

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)**Anmeldetag:**

21. Juni 1999

Anmelder/Inhaber:

ESPE Dental AG, Seefeld, Oberbay/DE

Bezeichnung:

Polymerisierbare Dentalmasse

IPC:

A 61 K, A 61 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 9. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Seiler

Abitz & Partner

European Patent Attorneys
European Trademark Attorneys
Patentanwälte

W. Abitz
Dr.-Ing.

M. Gritschneider
Dipl.-Phys.

A. Frhr. von Wittgenstein
Dr. Dipl.-Chem.

J. Morf
Dr. Dipl.-Chem.

Abitz & Partner, Postfach 86 01 09, D-81628 München

Postanschrift / Postal Address
Postfach 86 01 09
D-81628 München

21. Juni 1999

32514/P06-030/99INI/DE

ESPE Dental AG
ESPE Platz
D-82229 Seefeld
BR Deutschland

Polymerisierbare Dentalmasse

Die vorliegende Erfindung betrifft polymerisierbare Dentalmassen, die

- (a) 10 bis 98,999 Gew. % mindestens eines bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,
 - (b) 0 bis 88,999 Gew. % mindestens eines monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,
 - (c) 0 bis 5 Gew.% eines Beschleunigers,
 - (d) 0,001 bis 5 Gew. % eines Redoxinitiatorsystems, das die radikalische Polymerisation auslösen kann,
 - (e) 0 bis 88,999 Gew. % Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel, Verzögerer und anderer Hilfsstoffe und
 - (f) 1 bis 30 Gew. % eines üblichen Weichmachers
- enthalten.

Polymerisierbare Dentalmassen sind insbesondere geeignet als Füllungsmaterialien, Stumpfaufbaumaterialien, Befestigungszemente, provisorische Kronen- und Brückenmaterialien, zahntechnische Werkstoffe, Modellmaterial oder zur Herstellung von Inlays, Onlays, Verblendschalen und provisorischen Kronen und Brücken.

Je nach Anwendungszweck hat man es hierbei mit dünnfließenden bis zähplastischen Massen zu tun, die mit organischen oder anorganischen Füllstoffen versehen sein können, und während der Polymerisation aushärten.

5

Als Monomere der polymerisierbaren Dentalmassen werden vor allem ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester, verwendet.

Bei den provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien handelt es sich üblicherweise um relativ
10 niedrig gefüllte Systeme, die ca. 10 bis 70 Gew. % anorganischen Füllstoff enthalten. Die verwendeten Füllstoffe haben eine mittlere Korngröße von 1 bis 15 μm . Zusätzlich werden aber auch wesentlich feinere Füllstoffe im Bereich von 0,02 bis 0,05 μm mit den oben genannten Füllstoffen eingesetzt, um die Massen ausreichend plastisch und thixotrop zu machen. Besonders bewährt hat sich auch die Verwendung von organischen Füllstoffen, wie z.B.
15 Polymethylmethacrylat.

Bei der Anwendung dieser Materialien werden die Monomere kurz vor der Verarbeitung mit geeigneten Initiatorsystemen vermischt, wobei eine pastöse Masse entsteht, die durch radikalische Polymerisation aushärtet. Dabei können die Ausgangs-Komponenten, die unter anderem
20 Monomer und Initiatorsystem aufweisen, ebenfalls in Form von räumlich voneinander getrennten Pasten oder auch als Pulver-Flüssigkeits-System vorliegen.

Als Auslöser der radikalischen Polymerisation werden verschiedene Initiatorsysteme eingesetzt. Dabei ist es erforderlich, daß nach Start der Polymerisation die Verarbeitungszeit bis zum
25 Aushärten des Materials lange genug ist, um dem Zahnarzt genügend Zeit für eine Anpassung des Materials und zur Verarbeitung zur Verfügung zu stellen. Gleichzeitig soll aber die Abbindephase vom Beginn der Gelierung bis zu einer weitgehenden Aushärtung des Materials möglichst kurz sein, da während dieser Phase eine Bearbeitung nicht möglich ist und die Wartezeit für den Zahnarzt und den Patienten möglichst kurz sein sollte.

30

Ein bereits lange bekanntes Initiatorsystem besteht aus einer Amin- und einer Peroxidkomponente, wie z.B. in der Patentschrift DE-C- 975 072 beschrieben. Die Polymerisation wird hierbei durch die Peroxidverbindung gestartet. Als Beschleuniger der Polymerisation wird beispielsweise ein tertiäres Amin eingesetzt. Ein weiteres solches System wird auch von Albert
35 Groß in "Quintessenz der Zahntechnik", 1977, 7, Referat Nr. 293, beschrieben. Dort

beschleunigen sekundäre oder tertiäre Amine den Zerfall der Peroxidkomponente, die die Polymerisation des Materials auslöst. Üblicherweise wird die Amin-Komponente dabei in eine Paste, die sogenannte Basispaste, eingearbeitet. Diese Basispaste enthält auch die zur Polymerisation vorgesehenen Monomere. Die Peroxid-Komponente wird in eine weitere Paste,
5 die sogenannte Katalysatorpaste, eingearbeitet. Die räumliche Trennung der beiden Initiator-Komponenten ist erforderlich, um eine vorzeitige Aushärtung der Monomeranteile zu vermeiden. Auch in der deutschen Patentschrift DE-C-955 633 wird ein ähnliches Initiatorsystem für die Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschrieben, das Schwermetalle sowie eine Amin- und eine Sulfonkomponente enthält. Auch in der europäischen Patentschrift EP-
10 B-0 374 824 wird ein Initiatorsystem mit einer organischen Peroxidverbindung und einem tertiären aromatischen Amin als Aktivator (Beschleuniger) genannt.

Nachteilig an den genannten Materialien ist, daß die für eine günstige Abbindephase geeigneten Amine zu Verfärbungen neigen. Diese gelb-braunen Farbveränderungen sind im dentalen Bereich
15 aber nicht akzeptabel. Außerdem sind tertiäre aromatische Amine aufgrund ihrer Gesundheitsgefährdung nur bedingt einsetzbar. Weiterhin problematisch ist der Temperaturanstieg bei der Polymerisation dieser Systeme aufgrund der exothermen Reaktionsprozesse. Eine zu hohe Wärmeentwicklung kann zu Pulpaschädigungen des Patienten führen.

20 Eine günstigere Temperaturentwicklung und auch bessere Farbstabilität weisen die Initiatorsysteme auf, die in der deutschen Patentschrift DE-C-14 95 520 beschrieben werden. Die Zusammensetzung aus der DE-C-14 95 520 polymerisiert bei niedriger Temperatur in kurzer Zeit und ohne Anwendung von externer Energie. Die beschriebenen Systeme enthalten
25 Barbitursäurederivate bzw. Malonylsulfamide, organische Peroxide, ionogen gebundenes Halogen und/oder eine Schwermetallverbindung. Auch die europäische Patentschrift EP-B-0 374 824 beschreibt ein derartiges Initiatorsystem aus Barbitursäurederivat, Peroxid, Schwermetallverbindung und ionogenem Halogen. Bei diesen Initiatorsystemen können Barbitursäurederivate bzw. Malonylsulfamide und Peroxide nicht gemeinsam gelagert werden.
30 Ferner müssen auch beide genannten Bestandteile des Initiatorsystems von den Monomeren getrennt aufbewahrt werden. Es ist also zur Bereitstellung von polymerisierbaren Dentalmassen, die Monomere, Barbitursäurederivate bzw. Malonylsulfamide, organische Peroxide, ionogen gebundenes Halogen und/oder eine Schwermetallverbindung enthalten, eine Lagerung in drei räumlich voneinander getrennten Pasten notwendig.

Dies führt zu einer relativ aufwendigen Handhabung der Systeme. So sind für eine automatische Anmischung dreikomponentige Systeme nicht geeignet. Daher müssen diese herkömmlichen Dentalmassen aus drei Komponenten von Hand angemischt werden, wobei Luft eingearbeitet wird und die Dosierung der Einzelkomponenten nicht so genau erfolgen kann. Die Einarbeitung von Luft ist vor allem deshalb zu vermeiden, da durch eingearbeitete Luftblasen Fehlstellen in dem ausgehärteten Material entstehen. Dadurch erhöht sich die Bruchempfindlichkeit und es resultiert eine schlechte Oberflächenbeschaffenheit. Unterschiedliche Dosierungen führen zu veränderten Abbindezeiten, verschlechterten mechanischen Eigenschaften und einer ungenauen Farbgebung. Ferner ist die Handanmischung zeitaufwendiger als eine automatische Mischung.

In der deutschen Patentschrift DE-C-37 25 502 wird ein Zweikomponentensystem mit den genannten Bestandteilen beschrieben. Hierbei handelt es sich jedoch um ein Pulver-Flüssigkeits-System, bei dem Barbitursäurederivate bzw. Malonylsulfamide und Peroxide als Pulver vorliegen und eine ausreichende Lagerstabilität gegeben ist, weil die beiden Bestandteile in pulverförmigem Zustand nicht nennenswert miteinander reagieren. Nachteilig an einem solchen Pulver-Flüssigkeits-System ist die umständliche Handhabung. Z.B. sind diese Systeme aufgrund des Pulveranteils nicht für einen Einsatz in handelsüblichen Mischgeräten des Dentalbereichs, die für Paste-Paste-Systeme ausgelegt sind, einsetzbar. Außerdem wird für die Anmischung einer polymerisierbaren Dentalmasse aus Pulver und Flüssigkeit mehr Zeit benötigt als für die Anmischung von Pasten und es besteht die Gefahr, daß Luft eingearbeitet wird mit den oben beschriebenen Nachteilen.

Zweikomponentige, automatisch anmischbare Paste-Paste-Systeme aus den Bestandteilen, die in den genannten Druckschriften DE-C-37 25 502, DE-C-14 95 520 und EP-B-0 374 824 aufgeführt werden, waren bisher nicht mit ausreichender Lagerstabilität herstellbar.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine polymerisierbare Dentalmasse zur Verfügung zu stellen, deren Initiatorsystem (i) Barbitursäurederivate und/oder Malonylsulfamide und (ii) organische Peroxide sowie gegebenenfalls ionogene Halogene und Schwermetallverbindungen enthält, deren Bestandteile in zwei Komponenten in Form von räumlich voneinander getrennten Pasten vorliegen können, und die dabei eine ausreichende Lagerstabilität aufweist. In der Regel sollten solche Massen mindestens ein Jahr lagerfähig sein, um nach dem Vertrieb beim Zahnarzt noch angemessene Restlaufzeiten und Aufbrauchfristen zu haben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung einer Dentalmasse, die

- (a) 10 bis 98,999 Gew. % mindestens eines bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (b) 0 bis 88,999 Gew. % mindestens eines monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (c) 0 bis 5 Gew. % eines Beschleunigers
- (d) 0,001 bis 5 Gew. % eines Redoxinitiatorsystems, das die radikalische Polymerisation auslösen kann,
- (e) 0 bis 88,999 Gew. % Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel, Verzögerer und anderer Hilfsstoffe und
- (f) 1 bis 30 Gew. % eines üblichen Weichmachers

enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß das Redoxinitiatorsystem (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder multifunktionellen Carbonsäureperoxyester, umfasst.

Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß aufgrund des speziellen Einsatzes eines organischen Peroxids aus der Gruppe der ein- oder multifunktionellen Carbonsäureperoxyester, die Bestandteile der polymerisierbaren Dentalmasse (a) bis (f) in zwei räumlich voneinander getrennten Pasten vorliegen können. Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Zubereitungen war eine solche Darreichung nicht möglich, da, wie bereits oben beschrieben, in derjenigen Komponente, die gleichzeitig (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein übliches organisches Peroxid aufwies, innerhalb kurzer Lagerzeit diese beiden Bestandteile miteinander reagierten und dadurch eine Abbindung nach Zumischen der monomerhaltigen Komponente nicht mehr innerhalb einer angemessenen Zeitspanne erfolgte.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen organischen Peroxide ist wider Erwarten eine ausreichende Lagerstabilität derjenigen Komponente, die gleichzeitig (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid aufweist, gefunden worden, so daß eine Bereitstellung in Form von zwei räumlich voneinander getrennten Pasten möglich wird.

Die beiden räumlich voneinander getrennten Pasten können als Basis- und Katalysatorpaste bereitgestellt werden, wobei die Basispaste die Bestandteile (a), (b) und (c) und die Katalysatorpaste die Bestandteile (d) und (f) aufweist. Ferner kann die Basispaste zusätzlich den Bestandteil (e) und/oder (f), die Katalysatorpaste zusätzlich den Bestandteil (e) enthalten.

Unter dem Begriff "monofunktionelle" bzw. "bi- oder höherfunktionelle ethylenisch ungesättigte Monomere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch solche polymerisierbaren Verbindungen zu verstehen, die ein oligomeres bzw. polymeres Grundgerüst besitzen und mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe tragen. Diese ethylenisch ungesättigte Gruppe
 5 kann beispielsweise als Acrylat- und/oder Methacrylatgruppe vorliegen, die an das Grundgerüst kovalent gebunden ist. Das polymere Grundgerüst kann z.B. ein Polyethylenoxid, ein Polyester, ein Polyurethan, ein Polycarbonat, ein Polyalkohol, ein Polystyrol oder eine polymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung sein.

10 Besonders bevorzugt als monofunktionelle bzw. bi- oder höherfunktionelle ethylenisch ungesättigte Monomere gemäß Bestandteil (a) oder (b) sind Methacrylat- und Acrylatmonomere, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, n- oder i-Propyl(meth)acrylat, n-, i- oder tert.-Butyl(meth)acrylat und 2-Hydroxyl(meth)acrylat, 2-(Meth)acryloxy-tetrahydrofuran, 2-(((Alkylamino)-carbonyl)-oxy)ethyl-(meth)acrylate; Di(meth)acrylate des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols,
 15 Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols; Di(meth)acrylate des Ethylenglycols, der Polyethylenglycole, der Polypropylenglycole; Di(meth)acrylate des ethoxylierten Bisphenol A, z.B. 2,2'-Bis(4-(meth)acryloxy-tetraethoxyphenyl)propane; Urethan(meth)acrylate; (Meth)acryl-amide.

20 Ferner können als Monomere der Bestandteile (a) und (b) Ester der α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Sorbinsäure; Vinylether, wie z.B. Butylvinylether; Mono-N-Vinyl-Verbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, verwendet werden.

Weiterhin verwendbar sind die in der europäischen Offenlegungsschrift EP-A-0 235 826 genannten Methacrylsäureester, wie z.B. Triglykolsäure-bis[3[4]-methacryloxymethyl-8(9)-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decylmethylester.
 25

Insbesondere geeignet sind 2,2-Bis-4(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenylpropan (bis-GMA), 2,2-Bis-4(3-methacryloxy-propoxy)phenylpropan, Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA), 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14,-dioxo-5,12-diazahehexadecan-1,16-dioxy-
 30 dimethacrylat (UDMA) und Di(meth)acrylate des Bishydroxymethyltricyclo(5.2.1.0^{2,6})-decans.

Diese ethylenisch ungesättigten Monomere können in den offenbarten Dentalmassen entweder alleine oder in Kombination mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß werden die bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomere in einer Konzentration von 10 bis 98,999 Gew. %, vorzugsweise von 30 bis 80 Gew. %, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile (a) bis (f), verwendet. Besonders bevorzugt ist ein Einsatz von 45 bis 70 Gew. % des Bestandteils (a) in der polymerisierbaren Dentalmasse.

5

Der Bestandteil (b) wird in einer Konzentration von 0 bis 88,999 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile (a) bis (f), eingesetzt. Insbesondere eignet sich eine Konzentration an monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomeren gemäß Bestandteil (b) von 0 bis 58,99 Gew. %, bevorzugt von 0 bis 33,99 Gew. %.

10

Als Beschleuniger gemäß Bestandteil (c) sind Schwermetallverbindungen, insbesondere Metalle der Eisen- oder der Kupfergruppe, bevorzugt Kupfer geeignet. Das Schwermetall wird geeigneterweise in Form löslicher organischer Verbindungen eingesetzt. Außerdem können ionogen gebundene Halogene oder Pseudohalogene, z.B. Cl^- -enthaltende Verbindungen, bevorzugt in Form von löslichen Salzen, insbesondere organische Ammoniumchloride oder Hydrochloride, als Beschleuniger zugesetzt werden. Diese Verbindungen sind in der polymerisierbaren Dentalmasse in einer Konzentration von 0 bis 5 Gew. %, vorzugsweise von 0 bis 3 Gew. %, besonders bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew. %, enthalten. Es kann auch ein Gemisch von mehreren Beschleunigern verwendet werden.

20

Ferner kann die erfindungsgemäße polymerisierbare Dentalmasse als Bestandteil (e) 0 bis 88,999 Gew. %, insbesondere 10 bis 68,99 Gew. % und besonders bevorzugt 20 bis 53,9 Gew. % übliche Füllstoffe für Dentalwerkstoffe, wie beispielsweise Glas- und Quarzpulver, Kieselgele, pyrogene hochdisperse Kieselsäuren oder schwer lösliche Fluoride sowie Mischungen dieser Komponenten enthalten. Diese Füllstoffe können durch geeignete Zusätze, wie beispielsweise barium- oder strontiumhaltige Gläser, röntgenopak sein. Als Thixotropie-Hilfsmittel sind z.B. pyrogene hochdisperse Kieselsäuren geeignet. Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Fließverbesserer, polymere Verdickungsmittel oder Stabilisatoren. Zur Erhöhung der Flexibilität der Dentalmasse können auch lösliche organische Polymerisate, wie z.B. Polyvinylacetat sowie dessen Copolymere, zugesetzt werden.

30

Auch Christobalit, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Montmorillonite, wie Bentonite, Zheolite, einschließlich der Molekularsiebe, wie Natriumaluminiumsilikat, Metalloxidpulver, wie Aluminium- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Yttriumfluorid,

Calciumcarbonat, Gips und Kunststoffpulver sind als Füllstoffe für die erfindungsgemäße Dentalmasse geeignet.

Die genannten Füllstoffe können auch durch z.B. eine Behandlung mit Organosilanen bzw.
 5 -siloxanen oder durch die Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen hydrophobiert sein.

Als Verzögerer sind die in der europäischen Patentschrift EP-B-0 374 824 beschriebenen Verbindungen geeignet.

10

Das erfindungsgemäße Redoxinitiatorsystem besteht aus (i) einem Barbitursäurederivat und/oder einem Malonylsulfamid und (ii) einem organischen Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyester. Als Barbitursäurederivate können beispielsweise eingesetzt werden: 1,3,5- Trimethylbarbitursäure, 1,3,5-Triethylbarbitursäure, 1,3-
 15 Dimethyl-5-ethylbarbitursäure, 1,5-Dimethylbarbitursäure, 1-Methyl-5-ethylbarbitursäure, 1-Methyl-5-propylbarbitursäure, 5-Ethylbarbitursäure, 5-Propylbarbitursäure, 5-Butylbarbitursäure, 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure, 1-Cyclohexyl-5-ethylbarbitursäure und die in der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-42 19 700 genannten Thiobarbitursäuren.

20 Gut geeignet sind auch die in der deutschen Patentschrift DE-C-14 95 520 beschriebenen Barbitursäuren und Barbitursäurederivate, sowie die in der europäischen Patentschrift EP-B-0 059 451 genannten Malonylsulfamide. Bevorzugte Malonylsulfamide sind 2,6-Dimethyl-4-isobutylmalonylsulfamid, 2,6-Diisobutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dibutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dimethyl-4-ethylmalonylsulfamid oder 2,6-Dioctyl-4-isobutylmalonylsulfamid.
 25

Als organische Peroxide weist das erfindungsgemäße Redoxinitiatorsystem ein- oder mehrfunktionelle Carbonsäureperoxyester auf. Unter den mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyestern im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind auch
 30 Kohlensäureperoxyester zu verstehen.

Geeignet sind beispielsweise Kohlensäure-diisopropyl-peroxydiester, Neodecansäure-tertiärbutyl-peroxyester, Neodecansäure-tertiärämyl-peroxyester, Maleinsäure-tertiärbutyl-monoperoxyester, Benzoesäure-tertiärbutyl-peroxyester, 2-Ethylhexansäure-tertiärbutyl-peroxyester, 2-Ethylhexan-
 35 säure-tertiärämyl-peroxyester, Kohlensäure-monoisopropylester-monotertiärbutyl-peroxyester,

Kohlensäure-dicyclohexyl-peroxyester, Kohlensäure-dimyristyl-peroxyester, Kohlensäure-dicetyl-peroxyester, Kohlensäure-di(2-ethylhexyl)-peroxyester, Kohlensäure-tertiärbutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester oder 3,5,5-Trimethylhexansäure-tertiärbutyl-peroxyester, Benzoesäure-tertiäramyl-peroxyester, Essigsäure-tertiärbutyl-peroxyester, Kohlensäure-di(4-tertiärbutyl-cyclohexyl)-peroxyester, Neodecansäure-cumol-peroxyester, Pivalinsäure-tertiäramyl-peroxyester und Pivalinsäure-tertiärbutyl-peroxyester.

Insbesondere können Kohlensäure-tertiärbutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester oder 3,5,5-Trimethylhexansäure-tertiärbutyl-peroxyester als erfindungsgemäße organische Peroxide verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Dentalmassen weisen das Redoxinitiatorsystem in einer Konzentration von 0,001 bis 5 Gew. %, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,01 bis 3 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile (a) bis (f), auf. Besonders bevorzugt ist eine Konzentration an Initiatorsystem von 0,05 bis 2 Gew. %.

Als Bestandteil (f) enthält die erfindungsgemäße polymerisierbare Dentalmasse 1 bis 30 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 20 Gew. %, insbesondere 1 bis 15 Gew. %, eines üblichen Weichmachers bzw. eines Gemischs von üblichen Weichmachern. Dies sind beispielsweise Polyethylenglycolderivate, Polypropylenglycole, niedermolekulare Polyester, Dibutyl-, Dioctyl-, Dinonyl-, Diphenylphthalat, Di(iso-nonyladipat), Tricresylphosphat und Siliconöle.

Für die nachfolgenden Beispiele wurden die erfindungsgemäßen Dentalmassen als zweikomponentige pastenförmige Systeme in Form einer Basis- und einer Katalysatorpaste hergestellt. Die Basispaste enthielt die Bestandteile (a), (b), (c) und (e) in den aus der Tabelle 1 ersichtlichen Mengen in Gew.%. Bestandteil (f) kann wahlweise ebenfalls zugesetzt werden. Die Katalysatorpaste enthielt die Bestandteile (d), (e) und (f), wobei (e) nicht obligatorisch enthalten sein muß. Zur Herstellung der beiden Pasten wurden die jeweiligen Bestandteile der Basis- und der Katalysatorpaste mit einem Dreiarmsknetter unter Vakuum zu homogenen Pasten verknetet.

Die Katalysatorpasten 1, 2 und 3 enthielten übliche, aus dem Stand der Technik bekannte Peroxide. Diese Pasten dienten zur Herstellung von Vergleichsversuchen. Die Katalysatorpasten 4 und 5 wiesen die erfindungsgemäßen Peroxide auf.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde ein Mischungsverhältnis von Basis- zu Katalysatorpaste von 10:1 gewählt. Selbstverständlich sind die erfindungsgemäßen zweikomponentigen Systeme auch mit anderen Mischungsverhältnissen herstellbar.

Tabelle 1

| | | |
|----------------------------|--|--------------------------|
| BASISPASTE | Glaspulver | 34 Gew.% |
| | mikrofeine Kieselsäure | 8 Gew.% |
| | Bis-(1-phenylpentan-1,3-dionato)-kupfer(II) | 0,0013 Gew.% |
| | (β -Phenylethyl)-dibutyl-ammonium-chlorid | 0,36 Gew.% |
| | 2,2-Bis-{4-[oligo(ethoxy)]phenyl}-propan-dimethacrylat | auf 100 Gew.% aufgefüllt |
| KATALYSATOR-PASTE 1 | Glaspulver | 34 Gew.% |
| | mikrofeine Kieselsäure | 8 Gew.% |
| | 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure | 0,6 Gew.% |
| | 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat | auf 100 Gew.% aufgefüllt |
| | Dibenzoylperoxid | 3,9 Gew.% |
| KATALYSATOR-PASTE 2 | Glaspulver | 34 Gew.% |
| | mikrofeine Kieselsäure | 8 Gew.% |
| | 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure | 0,6 Gew.% |
| | 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat | auf 100 Gew.% aufgefüllt |
| | Dilauroylperoxid | 8,0 Gew.% |
| KATALYSATOR-PASTE 3 | Glaspulver | 34 Gew.% |
| | mikrofeine Kieselsäure | 8 Gew.% |
| | 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure | 0,3 Gew.% |
| | 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat | auf 100 Gew.% aufgefüllt |
| | Cumol-hydroperoxid | 0,48 Gew.% |
| KATALYSATOR-PASTE 4 | Glaspulver | 34 Gew.% |
| | mikrofeine Kieselsäure | 8 Gew.% |
| | 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure | 0,6 Gew.% |
| | 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat | auf 100 Gew.% aufgefüllt |
| | Kohlensäure-tertiärbutylperoxy-(2-ethylhexyl)ester | 0,6 Gew.% |
| KATALYSATOR-PASTE 5 | Glaspulver | 34 Gew.% |
| | mikrofeine Kieselsäure | 8 Gew.% |
| | 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure | 0,6 Gew.% |
| | 2,2-Bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propan-bis-acetat | auf 100 Gew.% aufgefüllt |
| | 3,5,5-Trimethylhexansäure-tertiärbutylperoxyester | 0,6 Gew.% |

Die verschiedenen Katalysatorpasten der erfindungsgemäßen Dentalmassen wurden über längere Zeiträume gelagert und zu verschiedenen Lagerzeiten die Abbindezeiten der aus den beiden Komponenten angemischten Dentalmassen bestimmt.

5

Die Abbindezeiten wurden nach maximal 3 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur bestimmt. Dieser Wert ist in der Tabelle 2 als Startwert ausgewiesen. Anschließend wurde die Katalysatorpaste in einem Wärmeschrank bei 50°C gelagert und die Abbindezeit nach den angegebenen Zeitabständen kontrolliert (siehe Tabelle 2). Die Basispaste wurde bei 10 Raumtemperatur gelagert. Die Wärmelagerung bei 50 °C ist ein allgemein anerkannter Test unter Streßbedingungen, der aufgrund der Ergebnisse, die bei erhöhten Temperaturen erhalten werden, Rückschlüsse auf die Stabilität bei einer Lagerung unter normalen Temperaturen erlaubt. Dabei sind diese Temperaturen aber durchaus auch realistisch, da die beschriebenen Dentalmassen z.B. während des Transports derartigen Temperaturen ausgesetzt sein können.

15

Die Abbindezeiten wurden folgendermaßen bestimmt:

Die Basispaste (1,00 g) und die entsprechende Katalysatorpasten 1-5 (0,10 g) wurden auf einem Mischblock eingewogen und homogen vermischt. Die Abbindezeit der gemischten Paste wurde mittels eines Curometers (Fa. Wallace-Shawbury, England) bestimmt.

20

Die Ergebnisse der gemessenen Abbindezeiten zeigt die Tabelle 2, wobei der Ausdruck >20min bedeutet, daß innerhalb von 20 min keine vollständige Abbindung beobachtet wurde und deshalb der jeweilige Versuch abgebrochen wurde.

25

30

35

Tabelle 2

| | Start | 1 Tag (50°C) | 3 Tage (50°C) | 1 Woche (50°C) | 2 Wochen (50°C) | 3 Wochen (50°C) |
|---------------------------------|-------|-----------------|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| KATALYSATOR- PASTE 1 | | | | | | |
| Abbindezeit [min'sec] | 2'55 | > 20'00 | > 20'00 | > 20'00 | > 20'00 | > 20'00 |
| KATALYSATOR- PASTE 2 | | | | | | |
| Abbindezeit [min'sec] | 2'35 | | > 20'00 | > 20'00 | > 20'00 | > 20'00 |
| KATALYSATOR- PASTE 3 | | | | | | |
| Abbindezeit [min'sec] | 3'45 | | > 20'00 | > 20'00 | > 20'00 | > 20'00 |
| KATALYSATOR- PASTE 4 | | | | | | |
| Abbindezeit [min'sec] | 2'00 | 2'00 | 2'05 | 2'25 | 2'25 | 2'35 |
| KATALYSATOR- PASTE 5 | | | | | | |
| Abbindezeit [min'sec] | 2'05 | 2'00 | 1'55 | 1'55 | 2'00 | 2'10 |

Patentansprüche

1. Polymerisierbare Dentalmasse, enthaltend

- 5 (a) 10 bis 98,999 Gew. % mindestens eines bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,
- (b) 0 bis 88,999 Gew. % mindestens eines monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,
- (c) 0 bis 5 Gew.% eines Beschleunigers,
- 10 (d) 0,001 bis 5 Gew. % eines Redoxinitiatorsystems, das die radikalische Polymerisation auslösen kann, und
- (e) 0 bis 88,999 Gew. % Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel, Verzögerer und anderer Hilfsstoffe,
- (f) 1 bis 30 Gew. % eines üblichen Weichmachers
- 15 dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäureperoxyester, umfasst.

2. Polymerisierbare Dentalmasse nach Anspruch 1,

- 20 dadurch gekennzeichnet, daß das organische Peroxid ein Carbonsäuretertiärbutyl-peroxyester ist.

3. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

- 25 dadurch gekennzeichnet, daß das organische Peroxid ein Kohlensäure-tertiärbutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester oder ein 3,5,5-Trimethylhexansäure-tertiärbutyl-peroxyester ist.

4. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

- dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) in einer Konzentration von 30 bis 80 Gew. %, bevorzugt in einer Konzentration von 45 bis 70 Gew. %, enthalten ist.

30

5. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

- dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) in einer Konzentration von 0 bis 58,99 Gew. %, insbesondere in einer Konzentration von 0 bis 33,9 Gew. %, enthalten ist.

6. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (c) in einer Konzentration von 0 bis 3 Gew. %, insbesondere in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Gew. %, enthalten ist.
- 5 7. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) in einer Konzentration von 0,01 bis 3 Gew. %, bevorzugt in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Gew. %, enthalten ist.
- 10 8. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (e) in einer Konzentration von 10 bis 68,99 Gew. %, bevorzugt in einer Konzentration von 20 bis 53,9 Gew. %, enthalten ist.
- 15 9. Polymerisierbare Dentalmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (f) in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew. %, bevorzugt in einer Konzentration von 1 bis 15 Gew. %, enthalten ist.
- 20 10. Verwendung der polymerisierbaren Dentalmasse nach den Ansprüchen 1 bis 9 als Füllungsmaterial, Stumpfaufbaumaterial, Befestigungszement, provisorisches Kronen- und Brückenmaterial, zahntechnischer Werkstoff oder zur Herstellung von Inlays, Onlays, Verblendschalen, Modellmaterialien.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Dentalmassen, die

- 5 (a) 10 bis 98,999 Gew. % mindestens eines bi- oder höherfunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,
- (b) 0 bis 88,999 Gew. % mindestens eines monofunktionellen ethylenisch ungesättigten Monomers,
- (c) 0 bis 5 Gew.% eines Beschleunigers,
- 10 (d) 0,001 bis 5 Gew. % eines Redoxinitiatorsystems, das die radikalische Polymerisation auslösen kann, und
- (e) 0 bis 88,999 Gew. % Füllstoffe, Thixotropie-Hilfsmittel, Verzögerer und anderer Hilfsstoffe,
- (f) 1 bis 30 Gew. % eines üblichen Weichmachers
- 15 enthalten und sich dadurch auszeichnen, daß das Redoxinitiatorsystem (i) ein Barbitursäurederivat und/oder ein Malonylsulfamid und (ii) ein organisches Peroxid, ausgewählt aus der Gruppe der ein- oder mehrfunktionellen Carbonsäure-peroxyester, umfasst. Die Dentalmassen eignen sich als Füllungsmaterial, Stumpfaufbaumaterial, Befestigungszement, provisorisches Kronen- und Brückenmaterial, zahntechnischer Werkstoff, Modellmaterial oder zur Herstellung von Inlays,
- 20 Onlays, Verblendschalen, Modellmaterialien.



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICECERTIFICATE OF TRANSLATION

Honourable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:


I, BARBARA CURRIE, M.A., M.I.T.I., Technical Translator, of c/o Priory
Translations Limited, 11, Magdalen Street, Colchester, Essex, England,
hereby state:

THAT I am well acquainted with the German and English languages.

THAT I translated the document identified as PCT/EP00/05737, plus
amended pages.

THAT the attached English translation is a true and correct translation of
PCT/EP00/05737, plus amended page
to the best of my knowledge and belief; and

THAT all statements made of my own knowledge are true and that all
statements made on information and belief are believed to be true and
further, that these statements are made with the knowledge that wilful
false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or
both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code



BARBARA CURRIE





Polymerisable dental compositions

The present invention relates to polymerisable dental compositions which contain

- 5 a) 10 to 98.999 wt.-% of at least one bi- or higher-functional ethylenically unsaturated monomer,
- b) 0 to 88.999 wt.-% of at least one monofunctional ethylenically unsaturated monomer,
- c) 0 to 5 wt.-% of an accelerator,
- 10 d) 0.001 to 5 wt.-% of a redox initiator system which can trigger the radical polymerisation,
- e) 0 to 88.999 wt.-% fillers, thixotropic auxiliaries, retarders and other auxiliaries and
- f) 1 to 30 wt.-% of a customary plasticizer.

15

Polymerisable dental compositions are suitable in particular as filling materials, stump build-up materials, fixing cements, temporary crown and bridge materials, dental materials, modelling materials or for the preparation of inlays, onlays, facing shells and temporary crowns and bridges.

20

Depending on the intended use, thinly liquid to viscoplastic compositions are involved which can be provided with organic or inorganic fillers, and cure during polymerisation.

- 25 Above all, ethylenically unsaturated compounds, such as acrylic acid and/or methylacrylic acid esters, are used as monomers of the polymerisable dental compositions.

30

The temporary crown and bridge materials are normally relatively low-filled systems which contain approx. 10 to 70 wt.-% inorganic filler. The fillers used have an average particle size of 1 to 15 μm . In addition however, much finer fillers in the range from 0.02 to 0.05 μm are also used with the above named fillers, in order to make the materials sufficiently plastic and thixotropic. The use of organic fillers, such as e.g. polymethyl methacrylate, has also proved successful.



When using these materials the monomers are mixed with suitable initiator systems shortly before being processed, a pasty composition forming which cures by radical polymerisation. The original components, which contain monomer and initiator systems among others, can also be present in the form of pastes spatially separated from each other or also as a powder-liquid system.

Various initiator systems are used to start the radical polymerisation. It is necessary that, after the polymerisation has started, the processing time until the material is cured is long enough to give the dentist enough time for the material to be matched and made available for processing. At the same time, however, the setting time from the beginning of gelling to an extensive curing of the material is also to be as short as possible, as working is not possible during this phase and the waiting time for the dentist and the patient should be as short as possible.

An initiator system already known for a long time consists of an amine and a peroxide component, such as described e.g. in patent specification DE-C-975 072. The polymerisation is started in this case by the peroxide compound. A tertiary amine is used for example to accelerate the polymerisation. Another such system is also described by Albert Groß in "Quintessenz der Zahntechnik", 1977, 7, Paper No. 293. There, secondary or tertiary amines accelerate the decomposition of the peroxide component, which triggers the polymerisation of the material. The amine component is normally introduced into a paste, the so-called base paste. This base paste also contains the monomers provided for polymerisation. The peroxide component is introduced into a further paste, the so-called catalyst paste. The spatial separation of the two initiator components is necessary in order to avoid a premature curing of the monomer portions. Also described in the German patent specification DE-C-955 633 is a similar initiator system for the polymerisation of unsaturated hydrocarbons which contains heavy metals as well as an amine and a sulphone component. An initiator system with an organic peroxide compound and a tertiary aromatic amine as activator (accelerator) is also named in the European patent specification EP-B-374 824.

A disadvantage of the materials named is that the amines suitable for a favourable setting phase tend to discolour. These yellow-brown discolorations are however not



acceptable in the dental field. In addition, tertiary aromatic amines can be used only under certain conditions due to their health risk. Furthermore, the increase in temperature during polymerisation of these systems, due to the exothermic reaction processes, causes problems. Too great a development of heat can lead to damage to the patient's pulpa.

The initiator systems which are described in the German patent specification DE-C-14 95 520 have a more favourable temperature development and also better colour stability. The composition from DE-C-14 95 520 polymerises at low temperature in a short time and without using external energy. The systems described contain barbituric acid derivatives or malonyl sulfamides, organic peroxides, ionogenically bound halogen and/or a heavy metal compound. European patent specification EP-B-0 374 824 describes such an initiator system comprising barbituric acid derivative, peroxide, heavy metal compound and ionogenic halogen. Barbituric acid derivatives or malonyl sulfamides and peroxides cannot be stored together in these initiator systems. Furthermore, both named constituents of the initiator systems also have to be stored separately from the monomers. A storage in three pastes spatially separated from each other is necessary to provide polymerisable dental compositions which contain monomers, barbituric acid derivatives or malonyl sulfamides, organic peroxides, ionogenically bound halogen and/or a heavy metal compound.

This leads to a relatively costly handling of the systems. Three-component systems are not suitable for an automatic mixing. Therefore these conventional dental compositions comprising three components have to be mixed by hand, air being introduced and the dispensing of the individual components not being able to be so precise. The introduction of air is to be avoided above all because defects occur in the cured material, caused by introduced air bubbles. The fracture sensitivity increases and a poor surface condition results. Different dosages lead to changed setting times, poorer mechanical properties and an imprecise colouration. Furthermore, mixing by hand is more time-consuming than automatic mixing.

Alternatively, there is the possibility, as described e.g. in JP-A-02245080, to make barbituric acid derivatives and organic peroxides in the form of a powder available. Such powder-liquid systems are also described in DE-A-197 42 980 and US-A-



5,688,883. The peroxide component is contained in a solution, while the powder component has a barbituric acid derivative.

5 A two-component system with the named constituents is described in the German
patent specification DE-C-37 25 502. This, however, is a powder-liquid system in
which barbituric acid derivatives or malonyl sulfamides and peroxides are present as
powder and there is adequate storage stability, because the two components do not
react with each other to a noteworthy extent when in powdery state. The awkward
handling is a disadvantage with such a powder-liquid system. For example, because of
10 the powder proportion, these systems cannot be used in mixing devices customary in
the trade in dentistry, which are designed for paste-paste systems. In addition, more
time is required for the mixing of a polymerisable dental composition comprising
powder and liquid than for the mixing of pastes and there is the danger that air is
introduced, with the above described disadvantages.

15 Two-component, automatically mixable paste-paste systems comprising the
constituents which are listed in the named printed documents DE-C-37 25 502, DE-C-
14 95 520 and EP-B-0 375 824, were hitherto unable to be prepared with sufficient
storage stability.

20 It is thus the object of the present invention to make available a polymerisable dental
composition, the initiator system of which contains (i) barbituric acid derivatives
and/or malonyl sulfamides and (ii) organic peroxides as well as optionally ionogenic
halogens and heavy metal compounds, the constituents of which can be present in two
25 components in the form of pastes spatially separated from each other, and which have
a sufficient storage stability. As a rule, such compositions should be able to be stored
for at least one year, in order to still have reasonable residual lives and use-by dates
after being sold to the dentist.

30 This object is achieved by the provision of a dental composition which contains

- a) 10 to 98.999 wt.-% of at least one bi- or higher-functional ethylenically unsaturated monomer,
- b) 0 to 88.999 wt.-% of at least one monofunctional ethylenically unsaturated monomer,



- c) 0 to 5 wt.-% of an accelerator
- d) 0.001 to 5 wt.-% of a redox initiator system which can trigger the radical polymerisation,
- e) 0 to 88.999 wt.-% fillers, thixotropic auxiliaries, retarders and other auxiliaries and
- f) 1 to 30 wt.-% of a customary plasticizer

and is characterized in that the redox initiator system comprises (i) a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) an organic peroxide, selected from the group of the mono- or multifunctional carboxylic acid peroxyesters, and the constituents (a) to (f) are present in two pastes spatially separated from each other.

Surprisingly, it was found that, because of the special use of an organic peroxide from the group of the mono- or multifunctional carboxylic acid peroxyesters, the constituents of the polymerisable dental composition (a) to (f) can be present in two pastes spatially separated from each other. In the case of the preparations known from the state of the art, such an administration was not possible since, as already described above, in that component which at the same time contained (i) a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) a customary organic peroxide, these two components reacted with each other within a short storage period and, as a result, a setting no longer occurred within a reasonable period of time after the addition of the monomer-containing component.

When using the organic peroxides according to the invention, it has been found, contrary to expectation, that a component which at the same time contains (i) a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) an organic peroxide has an adequate storage stability, so that a provision in the form of two pastes spatially separated from each other becomes possible.

The two pastes spatially separated from each other can be prepared as base and catalyst pastes, the base paste containing the constituents (a), (b) and (c) and the catalyst paste the constituents (d) and (f). Furthermore the base paste can additionally contain the constituents (e) and/or (f), the catalyst paste additionally the constituent (e).



By the term "monofunctional" or "bi- or higher-functional ethylenically unsaturated monomers", within the meaning of the present invention, are meant polymerisable compounds which have an oligomeric or polymeric basic structure and carry at least one ethylenically unsaturated group. This ethylenically unsaturated group can be present for example as an acrylate and/or methacrylate group which is covalently bound to the basic structure. The polymeric basic structure can be e.g. a polyethylene oxide, a polyester, a polyurethane, a polycarbonate, a polyalcohol, a polystyrene or a polymerisable ethylenically unsaturated compound.

- 10 Methacrylate and acrylate monomers, such as e.g. methyl(meth)acrylate, n- or i-propyl(meth)acrylate, n-, i- or tert.butyl(meth)acrylate and 2-hydroxyl(meth)acrylate, 2-(meth)acryloxy-tetrahydrofuran, 2-(((alkylamino)-carbonyl)-oxy)ethyl-(meth)acrylates; di(meth)acrylates of propanediol, butanediol, hexanediol, octanediol, nonanediol, decanediol and eicosanediol; di(meth)acrylates of ethylene glycol, polyethylene glycols, polypropylene glycols; di(meth)acrylates of ethoxylated bisphenol A, e.g. 2,2'-bis(4-(meth)acryloxy-tetraethoxyphenyl)propane; urethane(meth)acrylates; (meth)acryl-amides are particularly preferred as monofunctional or bi- or higher-functional ethylenically unsaturated monomers of constituent (a) or (b).

20

Furthermore, esters of α -cyanoacrylic acid, crotonic acid, cinnamic acid, sorbic acid, vinyl ethers, such as e.g. butyl vinyl ether; mono-N-vinyl- compounds, such as N-vinyl pyrrolidone, can be used as monomers of the constituents (a) and (b).

- 25 Furthermore, the methylacrylic acid esters named in the European patent application EP-A-0 235 826, such as e.g. triglycolic acid-bis[3[4]-methacryloxymethyl-8(9)-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decyl methyl ester, can be used.

- Suitable in particular are 2,2-bis-4(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenylpropane (bis-GMA), 2,2-bis-4(3-methacryloxy-propoxy)phenylpropane, triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), 7,7,9-trimethyl-4,13-dioxo-3,14,-dioxo-5,12-diazahexadecane-1,16-dioxy-dimethacrylate (UDMA) and di(meth)acrylates of bishydroxymethyltricyclo(5.2.1.0^{2,6})-decane.



These ethylenically unsaturated monomers can be used in the disclosed dental compositions either alone or in combination with further ethylenically unsaturated monomers.

5

According to the invention, the bi- or higher-functional ethylenically unsaturated monomers are used in a concentration of 10 to 98.999 wt.-%, preferably from 30 to 80 wt.-%, in each case relative to the total mass of the constituents (a) to (f). A use of 45 to 70 wt.-% of constituent (a) in the polymerisable dental composition is particularly preferred.

10

Constituent (b) is used in a concentration of 0 to 88.999 wt.-% relative to the total mass of constituents (a) to (f). A concentration of monofunctional ethylenically unsaturated monomers according to component (b) of 0 to 58.99 wt.-%, preferably from 0 to 33.99 wt.-% is suitable in particular.

15

Heavy metal compounds, in particular metals of the iron or the copper groups, preferably copper are suitable as accelerator according to constituent (c). The heavy metal is suitably used in the form of soluble organic compounds. In addition, there can be added as accelerators ionogenically bound halogens or pseudohalogens, e.g. Cl⁻ containing compounds, preferably in the form of soluble salts, in particular organic ammonium chlorides or hydrochlorides. These compounds are contained in the polymerisable dental composition in a concentration of 0 to 5 wt.-%, preferably from 0 to 3 wt.-%, particularly preferably from 0.05 to 2 wt.-%. A mixture of several accelerators can also be used.

20

25

Furthermore, the polymerisable dental composition according to the invention can contain as constituent (e) 0 to 88.999 wt.-%, in particular 10 to 68.99 wt.-% and particularly preferably 20 to 53.9 wt.-% customary fillers for dental materials, such as for example glass and quartz powders, silica gels, pyrogenic highly-dispersed silicic acids or low soluble fluorides as well as mixtures of these components. These fillers can be x-ray opaque through suitable additives, such as for example barium- or strontium-containing glasses. For example, pyrogenic highly-dispersed silicic acids are suitable as thixotropic auxiliaries. Further auxiliaries are for example dyes,

30



pigments, flow-improvers, polymeric thickening agents or stabilizers. To increase the flexibility of the dental composition, soluble organic polymerisates such as e.g. polyvinyl acetate as well as its copolymers, can also be added.

- 5 Christobalite, calcium silicate, zirconium silicate, montmorillonites, such as bentonites, zeolites, including molecular sieves, such as sodium aluminium silicate, metallic oxide powders, such as aluminium or zinc oxides or their mixed oxides, barium sulphate, yttrium fluoride, calcium carbonate, gypsum and synthetic powders are also suitable as fillers for the dental composition according to the invention.

10

The named fillers can also be hydrophobized by e.g. a treatment with organosilanes or -siloxanes or by the etherification of hydroxyl groups to alkoxy groups.

15

The compounds described in European patent specification EP-B-0 374 824 are suitable as retarders.

20

The redox initiator system to be used according to the invention consists of (i) a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) an organic peroxide, selected from the group of the mono- or multifunctional carboxylic acid peroxide esters. There can be used as barbituric acid derivatives, for example, 1,3,5-trimethylbarbituric acid, 1,3,5-triethylbarbituric acid, 1,3-dimethyl-5-ethylbarbituric acid, 1,5-dimethylbarbituric acid, 1-methyl-5-ethylbarbituric acid, 1-methyl-5-propylbarbituric acid, 5-ethylbarbituric acid, 5-propylbarbituric acid, 5-butylbarbituric acid, 1-benzyl-5-phenylbarbituric acid, 1-cyclohexyl-5-ethylbarbituric acid and the

25

thiobarbituric acids mentioned in the German patent application DE-A-42 19 700.

The barbituric acids and barbituric acid derivatives described in German patent specification DE-C-14 95 520 as well as the malonyl sulfamides named in the European patent specification EP-B-0 059 451 are well suited. Preferred malonyl

30 sulfamides are 2,6-dimethyl-4-isobutylmalonyl sulfamide, 2,6-diisobutyl-4-propylmalonyl sulfamide, 2,6-dibutyl-4-propylmalonyl sulfamide, 2,6-dimethyl-4-ethylmalonyl sulfamide or 2,6-dioctyl-4-isobutylmalonyl sulfamide.



The redox initiator system according to the invention contains mono- or multifunctional carboxylic acid peroxyesters as organic peroxides. Carbonic peroxyesters are also included among the multifunctional carboxylic acid peroxyesters within the meaning of the present application.

5

Suitable are for example carbonic-diisopropyl-peroxydiester, neodecanoic acid-tertiarybutyl-peroxyester, neodecanoic acid-tertiaryamyl-peroxyester, maleic acid-tertiarybutyl-monoperoxyester, benzoic acid-tertiarybutyl-peroxyester, 2-ethylhexanoic acid-tertiarybutyl-peroxyester, 2-ethylhexanoic acid-tertiaryamyl-peroxyester, carbonic-monoisopropylester-monotertiarybutyl-peroxyester, carbonic-dicyclohexyl-peroxyester, carbonic-dimyristyl-peroxyester, carbonic dicetyl-peroxyester, carbonic-di(2-ethylhexyl)-peroxyester, carbonic-tertiarybutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester or 3,5,5-trimethylhexanoic acid-tertiarybutyl-peroxyester, benzoic acid-tertiaryamyl-peroxyester, acetic acid-tertiarybutyl-peroxyester, carbonic-di(4-tertiarybutyl-cyclohexyl)-peroxyester, neodecanoic acid-cumene-peroxyester, pivalic acid-tertiaryamyl-peroxyester and pivalic acid tertiarybutyl-peroxyester.

10
15

In particular, carbonic-tertiarybutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester or 3,5,5-trimethylhexanoic acid-tertiarybutyl-peroxyester can be used as organic peroxides according to the invention.

20

The dental compositions according to the invention contain the redox initiator system in a concentration of 0.001 to 5 wt.-%, preferably in a concentration of 0.01 to 3 wt.-%, relative to the total mass of the constituents (a) to (f). An initiator system concentration of 0.05 to 2 wt.-% is particularly preferred.

25

As constituent (f) the polymerisable dental composition according to the invention contains 1 to 30 wt.-%, preferably 1 to 20 wt.-%, in particular 1 to 15 wt.-%, of a customary plasticizer or a mixture of customary plasticizers. These are for example polyethylene glycol derivatives, polypropylene glycols, low-molecular-weight polyesters, dibutyl-, dioctyl-, dinonyl-, diphenylphthalate, di(iso-nonyladipate), tricresylphosphate and silicone oils.

30



For the following examples the dental compositions according to the invention were prepared as two-component paste systems in the form of base and catalyst pastes. The base paste contained the constituents (a), (b), (c) and (e) in the amounts in wt.-% that can be seen from Table 1. Constituent (f) can alternatively also be added. The catalyst

5 paste contained the constituents (d), (e) and (f), the inclusion of (e) not being obligatory. To prepare the two pastes, the respective constituents of the base and catalyst pastes were kneaded to homogenous pastes with a 3-arm kneader under vacuum.

- 10 The catalyst pastes 1, 2 and 3 contained customary peroxides known from the state of the art. These pastes served to prepare comparative tests. The catalyst pastes 4 and 5 included the peroxides according to the invention.

For the following tests a mixture ratio of base-to-catalyst paste of 10:1 was selected.

- 15 Naturally, the two-component systems according to the invention can also be prepared with other mixture ratios.



Table 1

| | | |
|-------------------------|--|-------------------|
| BASE PASTE | glass powder | 34 wt.-% |
| | microfine silicic acid | 8 wt.-% |
| | bis-(1-phenylpentane-1,3-dionato)-copper(II) | 0.0013 wt.-% |
| | (β -phenylethyl)-dibutyl-ammonium-chloride | 0.36 wt.-% |
| | 2,2-bis-{4-[oligo(ethoxy))phenyl]-propane-dimethacrylate | made up 100 wt.-% |
| CATALYST PASTE 1 | glass powder | 34 wt.-% |
| | microfine silicic acid | 8 wt.-% |
| | 1-benzyl-5-phenylbarbituric acid | 0.6 wt.-% |
| | 2,2-bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propane-bis-acetate | made up 100 wt.-% |
| | dibenzoyl peroxide | 3.9 wt.-% |
| CATALYST PASTE 2 | glass powder | 34 wt.-% |
| | microfine silicic acid | 8 wt.-% |
| | 1-benzyl-5-phenylbarbituric acid | 0.6 wt.-% |
| | 2,2-bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propane-bis-acetate | made up 100 wt.-% |
| | dilauroyl peroxide | 8.0 wt.-% |
| CATALYST PASTE 3 | glass powder | 34 wt.-% |
| | microfine silicic acid | 8 wt.-% |
| | 1-benzyl-5-phenylbarbituric acid | 0.3 wt.-% |
| | 2,2-bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propane-bis-acetate | made up 100 wt.-% |
| | cumene hydroperoxide | 0.48wt.-% |
| CATALYST PASTE 4 | glass powder | 34 wt.-% |
| | microfine silicic acid | 8 wt.-% |
| | 1-benzyl-5-phenylbarbituric acid | 0.6 wt.-% |
| | 2,2-bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propane-bis-acetate | made up 100 wt.-% |
| | carbonic-tertiarybutylperoxy-(2-ethylhexyl)ester | 0.6 wt.-% |
| CATALYST PASTE 5 | glass powder | 34 wt.-% |
| | microfine silicic acid | 8 wt.-% |
| | 1-benzyl-5-phenylbarbituric acid | 0.6 wt.-% |
| | 2,2-bis-4-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propane-bis-acetate | made up 100 wt.-% |
| | 3,5,5-trimethylhexanoic acid-tertiarybutylperoxyester | 0.6 wt.-% |



The various catalyst pastes of the dental compositions according to the invention were stored for extended periods and the setting times of the dental compositions mixed from the two components were measured at various storage times.

5

The setting times were measured after a maximum of 3 days' storage at room temperature. This value is shown in Table 2 as starting value. The catalyst paste was then stored in a heating cabinet at 50°C and the setting time checked after the stated time intervals (see Table 2). The base paste was stored at room temperature. The hot storage at 50°C is a generally recognised test under stress conditions which, on the basis of the results which are obtained at increased temperatures, permits conclusions to be drawn about the stability during storage under normal temperatures. These temperatures are however also completely realistic, as the dental compositions described can be subjected to such temperatures during transportation.

15

The setting times were measured as follows:

The base paste (1.00 g) and the corresponding catalyst pastes 1 – 5 (0.10 g) were weighed in on a mixing block and homogenously mixed. The setting time of the mixed paste was measured using a curometer (Wallace-Shawbury, England).

20

The results of the setting times measured are shown in Table 2, the expression >20 mins meaning that complete setting was not observed within 20 mins and therefore the test in question was terminated.



Table 2

| | Start | 1 day (50°C) | 3 days (50°C) | 1 week (50°C) | 2 weeks (50°C) | 3 weeks (50°C) |
|-----------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| CATALYST PASTE 1 | | | | | | |
| setting time [min'sec] | 2'55 | >20'00 | >20'00 | >20'00 | >20'00 | >20'00 |
| CATALYST PASTE 2 | | | | | | |
| setting time [min'sec] | 2'35 | | >20'00 | >20'00 | >20'00 | >20'00 |
| CATALYST PASTE 3 | | | | | | |
| setting time [min'sec] | 3'45 | | >20'00 | >20'00 | >20'00 | >20'00 |
| CATALYST PASTE 4 | | | | | | |
| setting time [min'sec] | 2'00 | 2'00 | 2'05 | 2'25 | 2'25 | 2'35 |
| CATALYST PASTE 5 | | | | | | |
| setting time [min'sec] | 2'05 | 2'00 | 1'55 | 1'55 | 2'00 | 2'10 |



Patent claims

1. Polymerisable dental composition, containing
 - 5 (a) 10 to 98.999 wt.-% of at least one bi- or higher-functional ethylenically unsaturated monomer,
 - (b) 0 to 88.999 wt.-% of at least one monofunctional ethylenically unsaturated monomer,
 - (c) 0 to 5 wt.-% of an accelerator,
 - 10 (d) 0.001 to 5 wt.-% of a redox initiator system which can trigger the radical polymerisation, and
 - (e) 0 to 88.999 wt.-% fillers, thixotropic auxiliaries, retarders and other auxiliaries,
 - (f) 1 to 30 wt.-% of a customary plasticizer
- 15 characterized in that the redox initiator system comprises (i) a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) an organic peroxide, selected from the group of the mono- or multifunctional carboxylic acid peroxyesters, and the constituents (a) to (f) are present in two pastes spatially separated from each other.
- 20 2. Polymerisable dental composition according to claim 1, characterized in that one of the two pastes separated spatially from each other includes (i) a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) an organic peroxide, selected from the group of the mono- or multifunctional
- 25 carboxylic acid peroxyesters.
3. Polymerisable dental composition according to one of claims 1 or 2, characterized in that the organic peroxide is a carboxylic acid tertiarybutyl-peroxyester.
- 30 4. Polymerisable dental composition according to one of claims 1 to 3, characterized in that the organic peroxide is a carbonic-tertiarybutyl-peroxy-(2-ethylhexyl)ester or a 3,5,5-trimethylhexanoic acid-tertiarybutyl-peroxyester.



5. Polymerisable dental composition according to one of the previous claims, characterized in that constituent (a) is contained in a concentration of 30 to 80 wt.-%, preferably in a concentration of 45 to 70 wt.-%.
- 5 6. Polymerisable dental composition according to one of the previous claims, characterized in that constituent (b) is contained in a concentration of 0 to 58.99 wt.-%, in particular in a concentration of 0 to 33.9 wt.-%.
- 10 7. Polymerisable dental composition according to one of the previous claims, characterized in that constituent (c) is contained in a concentration of 0 to 3 wt.-%, in particular in a concentration of 0.05 to 2 wt.-%.
- 15 8. Polymerisable dental composition according to one of the previous claims, characterized in that constituent (d) is contained in a concentration of 0.01 to 3 wt.-%, preferably in a concentration of 0.05 to 2 wt.-%.
- 20 9. Polymerisable dental composition according to one of the previous claims, characterized in that constituent (e) is contained in a concentration of 10 to 68.99 wt.-%, preferably in a concentration of 20 to 53.9 wt.-%.
10. Polymerisable dental composition according to one of the previous claims, characterized in that constituent (f) is contained in a concentration of 1 to 20 wt.-%, preferably in a concentration of 1 to 15 wt.-%.
- 25 11. Use of the polymerisable dental composition according to claims 1 to 10 as filling material, stump build-up material, fixing cement, temporary crown and bridge material, dental material or for the preparation of inlays, onlays, facing shells, modelling materials.



Abstract

The invention relates to polymerisable dental compositions which contain

- 5 (a) 10 to 98.999 wt.-% of at least one bi- or higher-functional ethylenically unsaturated monomer,
- (b) 0 to 88.999 wt.-% of at least one monofunctional ethylenically unsaturated monomer,
- (c) 0 to 5 wt.-% of an accelerator,
- (d) 0.001 to 5 wt.-% of a redox initiator system which can trigger the
10 radical polymerisation and
- (e) 0 to 88.999 wt.-% fillers, thixotropic auxiliaries, retarders and other auxiliaries
- (f) 1 to 30 wt.-% of a customary plasticizer

- 15 and are characterized in that the redox initiator system comprises (i) a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) an organic peroxide, selected from the group of the mono- or multifunctional carboxylic acid peroxyesters, and the constituents (a) to (f) are present in two pastes spatially separated from each other. The dental compositions are suitable as filling material, stump build-up material,
20 fixing cement, temporary crown and bridge material, dental material or for the preparation of inlays, onlays, facing shells, modelling materials.



New Patent Claims 1 and 11

1. Polymerisable dental composition, containing

- (a) 10 to 98.949 wt.-% of at least one bi- or higher-functional ethylenically unsaturated monomer,
- (b) 0 to 88.999 wt.-% of at least one monofunctional ethylenically unsaturated monomer,
- (c) 0.05 to 5 wt.-% of an accelerator,
- (d) 0.001 to 5 wt.-% of a redox initiator system which can trigger the radical polymerisation, and
- (e) 0 to 88.999 wt.-% fillers, thixotropic auxiliaries, retarders and other auxiliaries,
- (f) 1 to 30 wt.-% of a customary plasticizer

characterized in that the redox initiator system comprises (i) a barbituric acid derivative and/or a malonyl sulfamide and (ii) an organic peroxide, selected from the group of the mono- or multifunctional carboxylic acid peroxyesters and the constituents (a) to (f) are present in two pastes spatially separated from each other, the constituents (a), (b) and (c) being present in the base paste, the component (d) in the catalyst paste and the components (e) and (f) in the base and/or catalyst paste.

11. Use of the polymerisable dental composition according to claims 1 to 10 for the preparation of materials for use as filling material, stump build-up material, fixing cement, temporary crown and bridge material, dental material or for the preparation of inlays, onlays, facing shells, modelling materials.

